

10/049839

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 SEP 2000	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 39 353.2

Anmeldetag: 19. August 1999

Anmelder/Inhaber: Riedel-de Haen GmbH,
Seelze/DE

Bezeichnung: Rieselfähige Alkali- und Erdalkalifluoride

IPC: C 01 D, C 01 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. August 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waasmaier

5

Rieselfähige Alkali- und Erdalkalifluoride

10 Die vorliegende Erfindung betrifft rieselfähige Alkalifluoride, Erdalkalifluoride oder Mischungen aus zwei oder mehr davon, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung bei der Herstellung von hochreinen Metallen, beim Silberlöten, als Katalysator bei der Umsetzung organischer Verbindungen und als Fluorierungsmittel für organische Verbindungen.

15

Alkali- und Erdalkalifluoride stellen wichtige Chemikalien mit vielseitigen industriellen Anwendungen dar. So wird beispielsweise wasserfreies Kaliumfluorid als Flußmittel bei der Herstellung von hochreinen Metallen, beim Silberlöten, als Katalysator in der organischen Synthese und als
20 Fluorierungsmittel für organische Verbindungen eingesetzt.

Wasserfreies Kaliumfluorid hat bei Raumtemperatur das Bestreben in die thermodynamisch stabileren höheren Hydrate ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) überzugehen. Die Substanz ist somit stark hygroskopisch, so daß beim
25 Gebrauchen dieser Substanz der Umgebungsfeuchte große Aufmerksamkeit gewidmet werden muß.

Eine weitere unerwünschte Eigenschaft des Kaliumfluorids ist dessen Verhärtungsneigung. Das direkt nach der Produktion zunächst vollkommen
30 fließfähige Kaliumfluorid verhärtet innerhalb sehr kurzer Zeit und nimmt eine Konsistenz an, die pappigem, klumpigem Schnee vergleichbar ist. Beim

- Abpacken in PE-Innenverpackung mit Umkarton oder Fibertrommel nimmt das KF die Form des Kartons bzw. der Trommel an und behält diese Form auch nach Entfernen derselben. Die Handhabung des KF, beispielsweise beim Befüllen eines Reaktionsbehälters über eine Mannlochöffnung wird durch diese Eigenschaft
- 5 stark erschwert. Zur Verhinderung der Verbackung von z.B. Kaliumfluorid wurden bislang zu feinen Pulvern vermahlene Stoffe, wie z.B. Talk, Glimmer, Kieselgur, Hydroxyapatit, Natriumsulfat, Stearinsäure oder Natriumpolyacrylat in Mengen von einigen Gew.-%, bezogen auf das Gemisch aus Fluorid und Zusatzstoff, verwendet, wie dies im einleitenden Teil der US 4 806 332
- 10 beschrieben ist. Die gewünschte Reduzierung der Verbackungsneigung macht jedoch die Zugabe einiger Gewichtsprozent der genannten Stoffe notwendig, so daß das resultierende Alkali- oder Erdalkalifluorid, insbesondere KF, stark verunreinigt wird und die Reinheitsanforderungen von einem Gehalt von > 99
- 15 Gew.-% Alkali- und/oder Erdalkalifluorid für manche Anwendungen, z.B. bei der Herstellung hochreiner Metalle, nicht mehr erfüllt werden können. Weiterhin müssen diese Zusätze zur Entfaltung ihrer Wirkung im Endprodukt homogen verteilt werden, was sich bei den notwendigen großen Mengen als unpraktikabel erwiesen hat.
- 20 Ein weiterer Vorschlag zur Verhinderung der Verbackung von Kaliumfluorid wird in der oben bereits erwähnten US 4 806 332 gemacht. Diese beschreibt ein Verfahren zur Verhinderung der Verfestigung von wasserfreiem Kaliumfluorid, wobei das Kaliumfluorid mit gasförmigen Kohlendioxid in Kontakt gebracht wird und dieses absorbiert.
- 25 In Anbetracht des obigen Standes der Technik lag eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein alternatives Verfahren zur Herstellung von rieselfähigen, vorzugsweise wasserfreien Alkali- und/oder Erdalkalifluoriden sowie diese rieselfähigen Materialien an sich bereitzustellen. Das erfindungsgemäße
- 30 Verfahren sollte einfach durchzuführen sein und es erlauben ein Produkt herzustellen, das über mehrere Monate rieselfähig bleibt.

Diese Aufgabe wurde durch das erfindungsgemäße Verfahren und die daraus resultierenden Produkte gelöst.

- 5 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Gemisch, umfassend ein Alkalifluorid oder ein Erdalkalifluorid oder eine Mischung aus zwei oder mehr davon und 2 Gew.-% oder weniger Kieselsäure, vorzugsweise pyrogener Kieselsäure, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, dadurch gekennzeichnet, daß getrocknetes Alkalifluorid oder getrocknetes Erdalkalifluorid
10 oder eine Mischung aus zwei oder mehr davon mit 2 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, Kieselsäure vermischt wird.

- Bezüglich des erfindungsgemäß eingesetzten Alkali- und/oder Erdalkalifluorids existieren keine besonderen Beschränkungen. Vorzugsweise betrifft die
15 vorliegende Erfindung Gemische, die Lithiumfluorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Magnesiumfluorid und/oder Calciumfluorid, weiter bevorzugt Kaliumfluorid umfassen. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalifluorid, insbesondere Kaliumfluorid, bei mindestens 99 Gew.-%, weiter bevorzugt bei mindestens 99,5 Gew.-%.

- 20 Das erfindungsgemäße Gemisch enthält ferner Kieselsäure, vorzugsweise pyrogene Kieselsäure, weiter bevorzugt hydrophobierte pyrogene Kieselsäure, die insbesondere einen Siliciumdioxidgehalt von mehr als 99,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kieselsäure, aufweist. Derartige Kieselsäuren sind im
25 allgemeinen hochdispers und weisen eine sehr hohe spezifische BET-Oberfläche von ungefähr 50 bis 400 m²/g, vorzugsweise ungefähr 150 bis ungefähr 400 m²/g und insbesondere ungefähr 250 bis 400 m²/g auf. Derartige Kieselsäure besteht aus amorphen, vorzugsweise kugelförmigen Teilchen mit einem Durchmesser im Bereich von 27 bis 40 nm, vorzugsweise 10 bis 20 nm. Derartige hochdisperse,
30 auch amorphe pyrogene Kieselsäure genannt, ist unter dem Handelsnamen

Aerosil® kommerziell erhältlich, wobei unter den hochdispersen Kieselsäuren wiederum solche bevorzugt sind, die beispielsweise mit Silanen, wie z.B. Dichlordimethylsilan, hydrophobiert wurden. Im einzelnen sind zu nennen: Aerosil® 130, Aerosil® 150, Aerosil® 200, Aerosil® 300, Aerosil® 380, Aerosil® OX50, Aerosil® TT600, Aerosil® MOX80, Aerosil® MOX170, Aerosil® COK84 und Aerosil® R972, wobei unter diesen Aerosil® R972 bevorzugt ist. Ferner können die kommerziell erhältlichen Kieselsäuren, die unter dem Handelsnamen Sipernat® der Firma Degussa und Cab-O-Sil® vertrieben werden, eingesetzt werden.

10

Der Gehalt an Kieselsäure im erfindungsgemäßen Gemisch beträgt erfindungsgemäß bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%, weiter bevorzugt bis zu 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches.

15

Ein besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes Gemisch weist 99 bis 99,8 Gew.-% Kaliumfluorid und 0,2 bis 1 Gew.-% Kieselsäure der oben definierten Art auf.

Für mehrere der angestrebten weiteren Verwendungen ist es erfindungsgemäß erwünscht, daß das Gemisch praktisch wasserfrei ist, d.h. einen Wassergehalt nach der Sprühtrocknung von weniger als 0,3 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,2 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, aufweist.

Im erfindungsgemäßen, eingangs bereits beschriebenen Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Gemischs werden das Alkali- und/oder Erdalkalifluorid in getrockneter Form eingesetzt, wobei es bezüglich der Trocknungsverfahren für diese Fluoride keine besonderen Beschränkungen gibt. Im einzelnen zu nennen sind: Vakuumtrocknung, Umlufttrocknung, Wirbelschichttrocknung und Sprühtrocknung wobei die Sprühtrocknung einer Lösung, die das Alkali- und/oder Erdalkalifluorid umfaßt, bevorzugt ist. Eine derartige Sprühtrocknung wird nach

dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren durchgeführt, wobei die Eintrittstemperatur der Sprühtrocknung im Bereich von vorzugsweise 300 °C bis 600 °C und die Austrittstemperatur im Bereich von 130 bis 190 °C, vorzugsweise 150 bis 170 °C liegt.

5

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Gemischs bei der Herstellung von hochreinen Metallen, insbesondere Tantal, beim Silberlöten, als Katalysator bei der Umsetzung organischer Verbindungen und als

10 Fluorierungsmittel für organische Verbindungen, insbesondere für aromatische organische Verbindungen.

Die vorliegende Erfindung wird nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert.

15

BEISPIELE

Beispiel 1 (Laborversuch)

20 500 g wasserfreies Kaliumfluorid (H_2O -Gehalt < 0,3 Gew.-%) aus einer frischen Produktion wurden zügig in einen 2-Liter-PE-Liner (LDPE-Monofolie mit einer Dicke von 100 μm , 1 $\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$) eingewogen, verschlossen und mit den in Tabelle 1 angegebenen Beimischungen in den angegebenen Mengen durchmischt. Die Proben wurden anschließend im Laborabzug bei Raumtemperatur gelagert.

25

Zum Vergleich wurden zwei undotierte 500 g Kaliumfluorid-Proben (Blindproben) unter gleichen Bedingungen aufbewahrt.

Sämtliche Proben waren zu Versuchsbeginn klumpenfrei und rieselfähig. Nach 6

30 Monaten wurden die Proben überprüft. Dazu wurden sie mehrfach gedreht und die Fließfähigkeit gegen die Referenzprobe visuell beurteilt. Weiterhin wird die

Gewichtszunahme als Maß für die durch den PE-Liner aufgenommene Wassermenge ermittelt. Nach 6monatiger Lagerzeit blieb die Rieselfähigkeit der mit den hochdispersiven Kieselsäure vom Typ Aerosil® versetzten Labormuster erhalten. Es wurde lediglich eine geringfügige Klumpenbildung beobachtet. Die gebildeten Klumpen zerfielen jedoch unter geringer Krafteinwirkung. Im Gegensatz dazu waren die mit Kalziumphosphat, Tamol® und Polyethylenglykol versetzten Muster sowie das Referenzmuster zu einem Stück verfestigt. Unter Krafteinwirkung zerfielen die Proben zu groben Stücken, eine freie Fließfähigkeit war nicht mehr gegeben.

10

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tab. 1

Kaliumfluorid sprühgetrocknet	Charge	Konsistenz	Gewichts- zunahme g/Gew.-%	Lagerung über:
+0,2 Gew.-% Aerosil® 150	8229 A	wenige, leicht zerdrückbare Stücke	3,87/0,77	6 Monate
+0,2 Gew.-% Aerosil® 380	8229 A	wenige, leicht zerdrückbare Stücke	3,78/0,75	6 Monate
+0,2 Gew.-% Aerosil® 200	8229 A	wenige, leicht zerdrückbare Stücke	4,38/0,87	6 Monate
+ 1 Gew.-% Aerosil® 200	8229 A	sehr wenige, leicht zerdrückbare Stücke	3,95/0,79	6 Monate
+ 0,5 Gew.-% PEG 6000	8229 A	klumpig, zerdrückbare Stücke	3,98/0,79	6 Monate
+ 0,5 Gew.-% Tamol® NN 940	8229 A	zusammenhängend und festr. Brücken	3,96/0,79	6 Monate
+ 0,5 Gew.-% Calciumphosphat	8229 A	klumpig, sperrig zerdrückbare Stücke	3,77/0,75	6 Monate
+ Blindmuster	8229 A	zusammenhängend und festr. Brücken	3,34/0,66	6 Monate

15

Tamol® = eingetragenes Warenzeichen der BASF, Kondensationsprodukt aus
Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd
PEG = Polyethylenglykol

20

5

Patentansprüche

1. Gemisch, umfassend ein Alkalifluorid oder ein Erdalkalifluorid oder eine Mischung aus zwei oder mehr davon und 2 Gew.-% oder weniger Kieselsäure, vorzugsweise pyrogene Kieselsäure.
10
2. Gemisch nach Anspruch 1 umfassend als Alkalifluorid Kaliumfluorid.
3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,2 bis 2 Gew.-% Kieselsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, aufweist.
15
4. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 99 bis 99,8 Gew.-% Kaliumfluorid und 0,2 bis 1 Gew.-% Kieselsäure, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, aufweist.
20
5. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß getrocknetes Alkalifluorid oder getrocknetes Erdalkalifluorid oder eine Mischung aus zwei oder mehr davon mit 2 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, Kieselsäure vermischt wird.
25
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das getrocknete Alkalifluorid oder das getrocknete Erdalkalifluorid oder die getrocknete Mischung aus zwei oder mehr davon aus Sprühtrocknung einer Lösung, umfassend das Alkalifluorid oder das Erdalkalifluorid oder die Mischung aus zwei oder mehr davon, erhalten wird.
30

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühtrocknung bei einer Eintrittstemperatur im Bereich von 300 bis 600 °C und einer Austrittstemperatur von 130 bis 190 °C durchgeführt wird.

5

8. Verwendung eines Gemisches gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Gemisches, herstellbar in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, bei der Herstellung von hochreinen Metallen, beim Silberlöten, als Katalysator bei der Umsetzung organischer Verbindungen und als Fluorierungsmittel für organische Verbindungen.

10

RIEDEL-DE HAËN GMBH

19. August 1999
R29699 G/Ri/mh

5

Zusammenfassung

- 10 Gemisch, umfassend ein Alkalifluorid oder ein Erdalkalifluorid oder eine
Mischung aus zwei oder mehr davon und 2 Gew.-% oder weniger Kieselsäure,
vorzugsweise pyrogene Kieselsäure, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen
Verwendung bei der Herstellung von hochreinen Metallen, beim Silberlöten, als
Katalysator bei der Umsetzung organischer Verbindungen und als
15 Fluorierungsmittel für organische Verbindungen.